



TITLE:

有機元素微量分析法に関する研究  
主として有機酸素サブマイクロ定  
量法について (Abstract\_要旨)

AUTHOR(S):

吉川, 敬吉

---

CITATION:

吉川, 敬吉. 有機元素微量分析法に関する研究 主として有機酸素サブマ  
イクロ定量法について. 京都大学, 1965, 農学博士

ISSUE DATE:

1965-03-23

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/211493>

RIGHT:

氏 名	吉 川 敬 吉
	よし かわ けい きち
学 位 の 種 類	農 学 博 士
学 位 記 番 号	農 博 第 5 1 号
学 位 授 与 の 日 付	昭 和 40 年 3 月 23 日
学 位 授 与 の 要 件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研 究 科 ・ 専 攻	農 学 研 究 科 農 芸 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	有 機 元 素 微 量 分 析 法 に 関 す る 研 究 主 と し て 有 機 酸 素 サ ブ マ イ ク ロ 定 量 法 に つ い て
論 文 調 査 委 員	(主 査) 教 授 三 井 哲 夫 教 授 中 島 稔 教 授 小 野 寺 幸 之 進

### 論 文 内 容 の 要 旨

有機化合物を構成している諸元素を定量する技法すなわち有機元素分析法では、試料の量が 3～6 mg 程度の場合には微量法、その 1/10 程度の場合にはサブマイクロ法と称せられる。本論文では、このサブマイクロ領域における有機酸素の定量分析法の研究を行なった結果と、これに加えて元素分析における重要な試薬の一つであるハロゲン、イオウ酸化物の吸収剤についての実験結果および微量分析領域での有機水銀の一新定量法について述べている。

有機酸素の定量において、これをサブマイクロ化する場合、新しい原理に立脚した方法を開発する必要がある。本サブマイクロ法は 300～500  $\mu\text{g}$  の物質を試料とするものであって、これを塩化第二水銀とともに高融点ガラス製の細管内にそう入し、管内を真空にしたのち封じ、この封管を適温に加熱することによって、試料中の酸素を定量的に炭素化合物（一酸化炭素および二酸化炭素）に変化せしめる。反応終了後、塩化第二水銀溶液中で管端を折り、副生成物である塩化水素をこの溶液に吸収させて、管内に残存する一酸化炭素と二酸化炭素との合計の体積を記録し、つぎに管内をカセイカリ液で置換して二酸化炭素を吸収除去し、残存する一酸化炭素の体積を記録する。管内を洗浄乾燥後、両気体の体積を水銀置換法によって精密に測定して、試料中の酸素の量を算出する。

本法の基礎をなす塩化第二水銀と試料との反応の機構を明らかにするために、この反応によって生成するガス体の組成をガスクロマトグラフ法を応用して検索し、試料中の酸素はすべて  $\text{CO}_2$  と  $\text{CO}$  との混合物となることを知り、その結果に基づいて反応式を提出した。

元素分析用の試薬の一つとして、従来ハロゲンおよびイオウ酸化物の吸収剤としては線状銀や粒状銀がもちいられていたが、これら試薬について研究した結果、このような銀製剤は二酸化イオウを全く吸収せず、炭水素分析において二酸化イオウが生成するような条件では誤差を生ずることが明らかとなった。そこで二酸化イオウが混在していても吸収除去できる試薬の研究を行ない、銀、酸化コバルトおよび二酸化マンガンの混合粒をもちいるときは満足すべき値の得られることを明らかにし、さらにこの吸収剤の性能

を調べた結果、これがいちじるしく高い吸収能を有することを知った。

また有機水銀化合物中の水銀の微量定量分析法について研究し、試料を燃焼させて生ずる水銀を上述の粒状銀に定量的に吸収捕捉させ、その量を重量分析する方法を考案し、すぐれた精度で簡便に分析できることを明らかにした。

### 論文審査の結果の要旨

近年の有機化学の一つの動向として、動植物中に含まれている微量成分の研究が盛んになり、そのために分析に供する試料の量の超微量化の要望が強くなってきている。本論文の研究は主として酸素分析の超微量化をとりあつかったものであり、まず従来の微量分析法について実験を行ない、これをそのまま縮小化することについて検討を加えた結果、原理的に無理があることを知り、一新方法の研究に着手して、空気を遮断した小封管内で反応と測定の間操作を行なわせる方法を案出した。この手法は超微量法という点の他に、特殊な機器を必要としないこともその特長の一つということができる。

本法はまた今後その拡大応用の面も開けてくることが予想される。

有機元素分析の進歩には、もちいる試薬の研究も重要な問題の一つである。本論文の著者はハロゲン、イオウ酸化物の吸収にもちいる新しい試薬の製造およびその性能を研究して、すぐれた試薬の調製に成功した。また有機水銀化合物中の水銀の微量定量分析法について研究し、粒状銀をもちいる新しい方法を考案した。この方法は精度が高いこと、および一般の元素分析装置がそのままもちいられることなどの利点があり、常用分析法として価値が高いものということができる。

よって本論文は農学博士の学位論文として価値あるものと認める。